



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-199243

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 J 9/04  
// C 08 L 67:02

識別記号

CFD

庁内整理番号

8927-4F

⑬ 公開 平成3年(1991)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体及びその製造方法

⑮ 特 願 平1-344249

⑯ 出 願 平1(1989)12月27日

⑰ 発 明 者 林 基 滋 奈良県奈良市学園朝日町18-7

⑰ 発 明 者 天 野 範 夫 奈良県大和郡山市筒井町1261-4

⑰ 発 明 者 平 井 孝 明 奈良県奈良市三条松町28番地の1

⑰ 出 願 人 積水化成成品工業株式会 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地  
社

⑰ 代 理 人 弁理士 酒 井 正 美

## 明 細 書

ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

## 〔発明の名称〕

熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体及びその製造方法

## 〔特許請求の範囲〕

1. 厚さが3mm以上で、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体であって、発泡体の表面から0.5mm以内の表皮部分における樹脂の結晶化度が、30%以下であって、且つ発泡体の中心部における樹脂の結晶化度よりも、1%以上低くなっていることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体。
2. 押出機から発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を200℃以上の溶融状態で押し出し、押し出された樹脂が発泡して結晶融点以上の表面温度を持っている間に、樹脂表面に樹脂のガラス転移点以下の液体又は固体を接触させて、表面を強制的に急冷することを特徴とする、熱可塑性ポ

## 〔発明の詳細な説明〕

## (産業上の利用分野)

この発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂(以下、これをPATという)の発泡体に関するものであり、またそのような発泡体の製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

構造物としては、古くから鉄又は木材が用いられた。しかし、鉄は錆びるという欠点を持ち、木材は腐蝕しやすいという欠点を持っている。そこで、これに代わるものとして合成樹脂が用いられるようになった。

合成樹脂を用いて軽量の構造物を作る場合には、合成樹脂を発泡させて発泡体とすることが行われた。構造物用の発泡体としては、これまでスチレン系樹脂又は塩化ビニル系樹脂を材料とするものがあつたが、何れも耐熱性に乏しく、また強度も

比較的弱いために、広く使用されるに至らなかった。

そこで、これに代わるものとして、繊維補強発泡樹脂が現れた。この発泡樹脂は、ガラス繊維にポリウレタン樹脂や熱硬化性ポリエステル樹脂を含浸させ、樹脂を発泡させるとともに重合又は縮合させて硬化させたものである。こうして作られた発泡体は、ガラス繊維を含有するために、表面が平滑でなく、摩擦によってガラス繊維が露出するという欠点を持ち、また発泡倍率を大きくすることが困難である上に、未硬化の単量体を含むため、不快な臭気を発するという欠点を持っていた。また、硬化させることが必要とされるので、製造に長時間を要し、製造方法が複雑である、という欠点もあった。

他方、PAT発泡体が知られている。PATは剛性が大きく、形状安定性がよくて、200℃に耐えるほどのすぐれた耐熱性を持っている。PA

例えば、特公昭56-8858号公報は、PATにポリカーボネート樹脂を混合し、これを150-250℃に加熱して二酸化炭素を発生させ、PATを発泡体とすることを提案している。ところが、ここで得られた発泡体は、ポリカーボネート樹脂を含んでいるから、柔軟であり、従って構造物材として用いるに適していない。

また、特公昭61-48409号公報は、PATにジグリシジルエステルを混合して押出発泡させることを提案している。そこでは、発泡倍率が1.5倍という高倍率に発泡したものが得られたというだけで、その発泡体がどのような性状のものか明確でない。

特公昭61-48410号公報は、PATの結晶化速度を考慮して押出発泡させるべきことを教えている。しかし、その方法は断面積が1-200mm<sup>2</sup>の紐を目的とする場合に限られ、また得られた紐は延伸し熱加工するのが容易だとされているから、

Tは、熱可塑性であるから、上述の繊維補強発泡体のように化学変化を起こさせる必要がなく、これに発泡剤を混合して押出機から押し出すだけで、簡単に発泡体とすることができるように見える。

ところが、PATは、ポリスチレンやポリエチレンと違って、これが発泡させることが容易でなかった。その理由は、PATが溶融時に発泡に適した粘度を示さないからである。その理由は、これを詳述すれば、PATが結晶性の樹脂であるため、これを加熱して行くと、急激に軟化して粘度の低い液体となるからである。そのために、PATは、発泡に適した粘度を持つ温度範囲が狭く、従って発泡に適した温度に維持することが困難だからであり、また粘度が低いために、発泡剤として働くガスをすぐに散逸させてしまうからである。そこで、PATの発泡を容易にしようと色々な提案がなされたが、何れも満足な発泡体を提供するに至らなかった。

構造物材を目的とするのに参考となるものではない。

特公昭61-48411号公報は、PATの結晶化度が30%以上となるような条件下で、押出発泡させるべきことを教えている。しかし、その方法は、上述のものと同じく、断面積が1-200mm<sup>2</sup>の紐を目的とする場合に限られ、また結晶化度を大きくすることを必要とし、得られた紐は曲げ易く繊維が容易となるとされているから、構造物材の製造に参考となるものではない。

このように、PATが結晶性の樹脂であって、成形方法の如何によって結晶化度の異なるものを生じることは知られていた。また、PATは結晶化度の大きいものほど、剛性や耐熱性の大きいものとなることも知られていた。だから、これまでは、結晶化度の大きい発泡体を得ることばかりが考えられて来た。

また、PATの結晶化度は、一般にPAT樹脂の密度、X線回折像、核磁気共鳴スペクトルなど

によって測定できることも知られていた。しかし、P A T発泡体は、その中に多数の小さな気泡を含んでいるため、これらの方法によって結晶化度を測定できない。従って、P A T発泡体の結晶化度が論じられても、その結晶化度はどのような方法によって実際に測定できるかは、明確でなかった。

(発明が解決しようとする課題)

この発明者は、P A Tが剛性に富み、強靱であって、寸法安定性もよく、耐熱性にも富んでいるという特性に着目し、P A Tを発泡させることによって軽量化し、ここに耐熱性と強靱性に富み、且つ腐蝕し難い軽量構造材を得ようと企図した。この発明は、このような目的をもってなされたものである。

(課題解決のための手段)

この発明者は、P A Tの熱特性を利用する測定方法により、P A T発泡体の結晶化度が、1%以下のオーダーまで正確に測定できることを確認した。

態から結晶化温度近くまで樹脂の温度を下げないと発泡するに適した粘度を示すに至らず、従ってそのような温度でないとよく発泡させることができないが、P A Tの場合には結晶化温度近くまで温度を下げないで、200℃以上の高温にあって溶融した状態のまま押し出すことにより、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>の発泡体を得られることが判明した。また、このような低発泡のP A Tは、構造材とするに適していることを確認した。

また、この発明者は、押し出された直後のP A T発泡体の冷却方法を色々と検討するとともに、こうして得られたP A T発泡体の性質を検討した。その結果、P A T発泡体の表皮部分の結晶化度を低く押さえると、同じ発泡倍率に発泡したP A T発泡体の間でも、構造材としてすぐれたものの得られることを見出した。このことは、今まで結晶化度を大きくして剛性の大きいものを得ようとして来たことから考えると、全く意外なことである。

熱特性を利用する方法とは、P A T発泡体の融解熱量と冷結晶化熱量とを測定する方法である。その原理は、P A T発泡体を加熱して行くと、P A T発泡体が初めに結晶を増大させ、その後に融解するに至るが、結晶の増大時には発熱し、融解時には融解熱を吸収することを利用するのである。具体的には、結晶化に際して発生される冷結晶化熱量と、融解の際に吸収される融解熱量とを測定し、これを完全結晶の理論から導かれた融解熱と対比して結晶化度を算出するのである。

他方、この発明者は、P A Tに発泡剤を混合し、この混合物を溶融状態として押出機から押し出して、発泡体を作ることを試みた。この場合、色々な発泡剤を加えて発泡を行うと、厚さが3mm以上で、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>程度の低発泡のものは、高温の溶融状態として押し出すことにより、得られることが判明した。すなわち、ポリエチレンやポリスチレンのような樹脂では溶融状

この発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

この発明は、厚さが3mm以上で、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体であって、発泡体の表面から0.5mm以内の表皮部分における樹脂の結晶化度が、30%以下であって、且つ発泡体の中心部における樹脂の結晶化度よりも、1%以上低くなっていることを特徴とする、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体を要旨とするものである。

また、この発明は、上述のような熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法をも含むものであって、その方法は、押出機から発泡剤を含んだ熱可塑性ポリエステル系樹脂を200℃以上の溶融状態で押し出し、押し出された樹脂が発泡して結晶融点以上の表面温度を持っている間に、樹脂表面に樹脂のガラス転移点以下の液体又は固体を接触させて、樹脂を強制的に急冷することを特徴

とする、ものである。

この発明では、熱可塑性ポリエステル系樹脂、すなわちPATを用いる。PATは、芳香族のジカルボン酸に、二価アルコールを反応させて得られた高分子量の鎖状ポリエステルである。ジカルボン酸としては、テレフタル酸が最も多く用いられているが、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸を用いたものもある。そのほか、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシジカルボン酸を用いることもできる。他方、二価アルコールとしては、エチレングリコールが主として用いられるが、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメチロール、トリシクロデカンジメチロール、2、2'-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、4、4'-ビス(β-ヒドロキシエトキ

シ)ジフェニルスルホン、ジエチレングリコールを用いたものもある。このようなPATは市販されている。この発明では、このような市販されているPATを用いることができる。

PATは高温で加水分解しやすい樹脂であるから、これを発泡させる場合には、予めこれを乾燥しておくことが望ましい。乾燥には例えば除湿乾燥機を用いるのがよい。その場合の乾燥条件は、例えば露点が-30℃の空気を160℃に加熱しておき、この空気中にPATを約4時間露出する、という程度で足りる。

PATを発泡させるための発泡剤としては、色々なものを用いることができる。大別すると、PATの軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物や、加熱するとPAT内で気化する液体や、加圧下でPATに溶解させ得る不活性な気体など、その何れをも用いることができる。さらに詳述すれば、上でいう固体化合物は、例え

ばアゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾカーボンアミド、重炭酸ナトリウムなどである。また、上記の気化する液体は、例えばヘキサン、ペンタン、ブタンのような飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような飽和脂環族炭化水素、ベンゼン、キシレン、のような芳香族炭化水素、塩化メチレン、フレオン(登録商標)のようなハロゲン化炭化水素である。上記の不活性な気体は、例えば二酸化炭素、窒素などである。そのほか、発泡剤としては、特開昭59-135237号公報が教えるように、高分子量の鎖状芳香族ポリカーボネートを用いることもできる。

この発明では、発泡剤を含んだPATを押出発泡させることが必要とされる。このためには、予め発泡剤を含んだPATを作っておき、これを押出機に入れてもよいが、また押出機内でPATに発泡剤を含ませることもできる。押出機の先端に

は口金が付設され、口金には押出孔が設けられ、この押出孔から発泡剤を含んだPATを押し出す。

このときのPATの押出温度は、PATを熔融状態とするような200℃以上の高温とされる。つまり、PATを発泡剤と熔融混練したときの温度そのまま、又はこれから僅かに低下しただけの高温で押し出すこととされる。具体的に言えば、PATとしてポリエチレンテレフタレート(以下、これをPETという)を用いた場合には、PETは280℃で発泡剤と熔融混練されるが、そのまま280℃の温度で口金から押し出すことによって、0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>の密度の発泡体を得ることができる。また、PATとしてポリブチレンテレフタレート(以下、これをPBTという)を用いた場合には、PBTは260℃で熔融混練されるが、これを20℃低下させただけの240℃の温度で口金から押し出して、上述のような密度の発泡体を得ることができる。

PA Tの押し出しが、このような高温でされることは意外なことである。なぜならば、このような高温はPA Tが発泡するに十分に適した粘度を示す温度ではないからであり、また他の樹脂では見られないことだからである。すなわち他の樹脂、例えばポリエチレンの場合には220℃で溶融混練し、これを110℃での温度幅だけ降下させて、約110℃の温度で押出発泡させなければならないからであり、またポリプロピレンの場合には250℃で溶融混練し、これを80℃での温度幅だけ降下させて約170℃の温度で押出発泡させなければならないからである。

この発明では、押し出されたPA Tが発泡して、表面温度がなお結晶熔点以上の高温にあるとき、これを急冷する。急冷には、PA Tのガラス転移点以下の温度にある液体又は固体を接触させる。PA Tの結晶熔点とガラス転移点とは、PA Tを構成するカルボン酸とアルコールとの種類によっ

し、且つロールを水で冷却することとする。この場合、ロールの直径をなるべく大きくする。こうして、PA T発泡体の表皮部分の結晶化度を低く押さえる。

押し出されたPA Tは、急冷されると結晶化する遠がなくて固化するから、結晶化度の低いものとなる。一般に、押し出されたものが発泡体である場合には、発泡体を冷却したり又は金型に導いて形を整えたりするようになるときに、発泡体を急冷しないのが普通である。それは、気泡が収縮して表面状態を悪くするからである。だから、PA Tの場合も、従来技術どおりに急冷しなければ、表面で結晶化が行われて結晶化度は大きくなり、通常30%前後となる。また、厚みが大きい発泡体では、その中心部は急冷できないために、結晶化度は大きくなる。ところが、この発明では、前述のように押し出されたPA T発泡体の表面が結晶熔点以上にあたるに、その表面にPA T発泡

て異なるが、大雑把に言えば、結晶熔点は、220-290℃、ガラス転移点は30-90℃の範囲内にある。従って、急冷には通常60℃以下の温度にある液体又は固体を接触させる。

急冷に用いる液体としては、水が好適である。また、急冷に用いる固体としては、熱伝導性の良好な金属、とくにアルミニウム、ステンレス、銅等が好適である。急冷用の固体は、その表面がPA T発泡体の表面によく接触できるような形状にすることが望ましい。例えばPA Tが円筒状シートとして押し出される場合には、急冷用の固体としてマンドレルを用い、PA Tシートをマンドレルに沿って進行させるようにし、且つマンドレルを水で冷却することとする。この場合、マンドレルの長さをなるべく長くする。また、PA Tが平板状シートとして押し出される場合には、急冷用の固体として対をなすロールを用い、ロール面にPA Tシートを密接させながら進行させるように

体のガラス転移点以下の液体又は固体を接触させて、発泡体表面を急冷するから、結晶化度を低く押さえることができる。

結晶化度が30%以下となる部分は、発泡体の表皮部分であることを必要とする。ここで表皮部分というのは、発泡体の表面から表面に垂直に0.5mm進んだ部分を意味している。

実際にPA T発泡体の結晶化度を測定するには、次のようにする。例えば、PA T発泡体の表皮部分の結晶化度を測定するには、PA T発泡体の表面から0.5mmまでの部分を剥ぎ取る。次に、剥ぎ取った部分を資料として、この部分の冷結晶化熱量と融解熱量とを測定する。それには示差走査熱量測定法によることが望ましい。

示差走査熱量測定法では、測定資料と標準品とのヒーターが独立に作動し、定速加熱の過程で両者間に温度差が生じると、どちらかの熱量の増加又は抑制機構が自動的に働いてこれを打ち消すの

で、この熱流速度差が直接記録されるようになっている。

結晶化度は、理論的には次の数式に従って計算される。

$$\begin{aligned} & (\text{モル当たりの融解熱量} - \text{モル当たりの冷結} \\ & \quad \text{晶化熱量}) + \text{完全結晶PATのモル当り} \\ & \quad \text{の融解熱量} \times 100 = \text{結晶化度}(\%) \end{aligned}$$

ここで、完全結晶ポリエチレンテレフタレートのもル当たりの融解熱量は、高分子データハンドブック(培風館発行)によれば、26.9 KJとされているので、これを使用することとする。

この発明では、押し出されたPAT発泡体の表面を急冷して表皮部分の結晶化度を30%以下に押さえる。このとき、発泡体の内部は、気泡のために表面からの冷却が及ばず、徐冷されることとなつて、通常結晶化度が表面より高くなる。この発明では、こうして表皮部分の結晶化度が発泡体中心部の結晶化度よりも1%以上低くなっている

を算出すべき部分を示している。表皮部分Aは極めて微細な気泡が密に分布した構造を持ち、表皮部分に続く内部Eは、表皮部分Aよりは粗い気泡が疎に分布した構造を持ち、中心部Cは、さらに粗い気泡が一層疎に分布した構造を持っている。

この発明の実施にあたっては、PATの中に公知の添加剤を加えることができる。例えば、気泡調整剤として少量のタルク粉末を加えたり、PATの溶融特性を改善するために、無水ピロメリット酸のような酸二無水物、同族律表Ia、IIa族の金属化合物、又は炭酸ナトリウム等を単独又は混合して加えることができる。その量はPAT 100重量部に対し、0.1-5重量部の範囲内とする。

また、この発明では、押出發泡によって得られた発泡体が、余りにも低い発泡倍率であるときには、これを加熱してさらに二次発泡させることもできる。このときの加熱手段は、格別限定され

ることが必要とされる。そのうちでも、表皮部分の結晶化度は、中心部のそれよりも1.5%以上低くなっていることがさらに好ましい。

この発明に係るPAT発泡体のうち好ましい発泡体は、全体平均結晶化度が15%以上50%以下であり、好ましくは20-40%であつて、表面から1mmまでの厚み部分の結晶化度が全体平均結晶化度よりも1%以上低くて、そのうちでも表面から0.5mmまでの表皮部分の結晶化度が全体平均結晶化度の50%以下となっているものである。

この発明に係るPAT発泡体のとくに好ましい状態を図面によって示すと、次のとおりである。

第1図は、PAT発泡体シートの一部断面を拡大して示している。第1図において、Aは、発泡体の表面から垂直に0.5mmだけ内部へ向かった表皮部分を示している。また、Bは発泡体の表面から垂直に1mmだけ進んだ皮部分を示し、Cは発泡体の中心部を示し、Dは発泡体の全体平均結晶化度

ない。伝導による加熱でも、輻射による加熱でも、高周波電力による加熱でも、何れをも用いることができる。また、加熱媒体も、とくにPATを侵すものでなければ、何れをも用いることができる。そのうちで、好ましい加熱方法は、押出發泡によって得られたPAT発泡体を水蒸気又は加熱された水に接触させる方法である。

水蒸気又は加熱された水に接触させて二次発泡させようとする場合には、押出發泡に引き続いて直ちに二次発泡させることができる。この場合、水蒸気又は水は60-125℃の温度とし、接触時間を10秒-5分とする。125℃を越えた水蒸気又は水は、PAT発泡体を加水分解させるおそれがあるので、使用を避けた方がよい。

#### (発明の効果)

この発明に係るPAT発泡体は、厚さが3mm以上で、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>のPAT発泡体であるから、充分な強度と耐熱性を持ちその

上に軽量である。しかも、このPAT発泡体は、表面から0.5mm以内の表皮部分における樹脂の結晶化度が、30%以下に低く押さえられており、発泡体の中心部における樹脂の結晶化度よりも1%以上低くなっているから、曲げ強度が大きく、また釘抜き強度が大きくなっている。ここで釘抜き強度とは、釘を打ち込んだあとで釘を引き抜くときの抵抗力である。釘抜き強度が大きいことは、釘が抜けにくいことを意味し、従って構造物とするに好適である。

この発明方法によれば、押出機から発泡剤を含んだPATを200℃以上の熔融状態で押し出すから、PATは低倍率に発泡することとなり、見掛け密度が0.1-0.7g/cm<sup>3</sup>のPAT発泡体を容易に得ることができる。また、押し出されたPATが発泡して、結晶融点以上の表面温度を持っている間に、表面にPATのガラス転移点以下の液体又は固体を接触させて、表面を強制的に急冷する

釘としては、首下長4.9mm、外径2.5mmの丸釘を用い、PAT発泡板の表面に釘を直立させ、油圧プレスで表面から1.5mmの深さまで釘を打ち込み、その後引張試験機を用いて釘をPAT発泡板から引き抜くこととし、引抜速度10mm/分の条件下で引き抜いたときの、最大生荷重(kgf)の値をもって釘抜き強度とした。

#### 実施例1

PATとしてPET(イーストマンコダック社製、PET 9902)を用いた。まず、PETを除湿乾燥機に入れ、露点-30℃の空気を循環させながら、160℃で4時間、PETを乾燥した。

上記のPETを用いて下記の混合物を作った。

PET	100部
タルク(抜剤)	0.6部
無水ビロメリット酸	0.5部
炭酸ナトリウム	0.1部

こととしたから、PAT発泡体表面は結晶化する遠がなくて固化し、従って表面は結晶化度の低いものとなる。こうして、表面の結晶化度が、発泡体中心部の結晶化度よりも少なくとも1%小さいPAT発泡体を、容易に得ることができる。その結果、得られた発泡体は、前述のように、曲げ強度と釘抜き強度が大きくて、しかも、十分な強度と耐熱性を持ち、軽量なものが得られる。そのため、この発泡体は構造物として使用するに適したものである。この方法は、このような構造物を容易に作ることができる点で、大きな利益を与えるものである。

#### (実施例)

以下に、実施例と比較例とを挙げて、この発明のすぐれている所以を具体的に説明する。以下で単に部というのは、重量部を意味している。また、以下で釘抜き強度というのは、次のようにして測定した値である。

この混合物を口径が65mm、L/Dが3.5の押出機に入れ、スクリー回転数25rpm、バレル温度270-290℃でよく混合し、バレルの途中から発泡剤としてブタンを圧入し、混合物に対しブタンを1重量%の割合とし、吐出圧力を55kg/cm<sup>2</sup>とした。

こうして、発泡剤を含んだPETをフラット金型から、30℃の大気中に平板状で押し出した。金型は、スリット幅を75mm、間隔を1.5mmとし、265℃に維持した。大気中に押し出されたPETは直ちに発泡した。発泡したPET板をすぐに冷却用金属板の間に挟み、冷却用金属板に密接させながら進行させた。冷却用金属板は、その内部に20℃の水を通して冷却した。こうして、幅が180mm、厚みが3.5mmのPAT発泡板を得た。

この発泡板を押出方向に直角に切断してその断面を見たところ、表面から垂直に2mmの範囲内には、発泡状態の異なる皮が認められた。この発泡

板について物性を測定したところ、平均密度が0.35g/cm<sup>3</sup>、表皮部分の密度(0.5mmの厚み)が0.38g/cm<sup>3</sup>、中心部の密度が0.35g/cm<sup>3</sup>、全体平均結晶化度が30.7%、表皮部分の結晶化度が26.7%、中心部の結晶化度が30.8%であった。また、曲げ強度が95.3kgf/cm<sup>2</sup>、釘抜き強度が20kgfであった。

#### 比較例1

この比較例は、実施例1と比較するために、実施例1とはほぼ同じ密度のPET発泡板を作って、発泡板の物性を比較したものである。

この比較例は、実施例1と同様に実施したが、ただ冷却用金属板を使用しないで、押し出したPET発泡板を強制冷却せずに、30℃の大気中で自然放冷することとした点で、実施例1と異なっていた。

この発泡板を押出方向に直角に切断してその断面を見たところ、表面には皮が認められなかった。

が5mmであった。この発泡板を押出方向に直角に切断してその断面を見たところ、表面から垂直に1mmの範囲内には、中心部と発泡状態の異なる皮が認められた。この発泡板について物性を測定したところ、平均密度が0.22g/cm<sup>3</sup>、表皮部分の密度が0.24g/cm<sup>3</sup>、中心部の密度が0.21g/cm<sup>3</sup>、全体平均結晶化度が22.3%、表皮部分(0.5mmの厚み部分)の結晶化度が18.7%、中心部の結晶化度が22.7%であって、曲げ強度が53.9kgf/cm<sup>2</sup>、釘抜き強度が9.8kgfであった。

#### 比較例2

この比較例は、実施例2と比較するために、実施例2とはほぼ同じ密度のPET発泡板を作って、発泡板の物性を比較したものである。

この比較例は、実施例2と同様に実施したが、ただ冷却用金属板を使用しないで、押し出したPET発泡板を強制冷却せずに自然放冷することとした。

この発泡板について物性を測定したところ、平均密度が0.35g/cm<sup>3</sup>、表面から0.5mmの厚みの表皮部分に相当する部分の密度も、中心部の密度も何れも0.35g/cm<sup>3</sup>、全体平均結晶化度も、表皮相当部分の結晶化度も、中心部の結晶化度も何れも30.8%であり、また、曲げ強度が80.0kgf/cm<sup>2</sup>、釘抜き強度が9.5kgfであった。

比較例1で得た発泡板を実施例1で得た発泡板と対比すると、同じ程度の発泡倍率でありながら、この発明に係る発泡板は、曲げ強度と釘抜き強度にすぐれていることがわかる。

#### 実施例2

この実施例は、実施例1とは同様に処理したが、異なるようにしたのは、発泡剤としてのブタンを樹脂混合物に対し1.8重量%の割合とし、吐出圧力を70kg/cm<sup>2</sup>とした点だけであって、それ以外は実施例1と全く同様に実施した。

得られたPET発泡板は、幅が180mm、厚み

この発泡板を押出方向に直角に切断してその断面を見たところ、表面には皮が認められなかった。この発泡板について物性を測定したところ、平均密度が0.22g/cm<sup>3</sup>、表面から0.5mmの厚みの表皮部分に相当する部分の密度も中心部の密度も何れも0.35g/cm<sup>3</sup>であり、全体平均結晶化度も、表皮相当部分の結晶化度も、中心部の結晶化度も何れも22.5%であった。また、曲げ強度が41.6kgf/cm<sup>2</sup>、釘抜き強度が4.6kgfであった。

比較例2で得た発泡板を実施例2で得た発泡板と対比すると、同じ程度の発泡倍率でありながら、この発明に係る発泡板は曲げ強度と釘抜き強度にすぐれていることがわかる。

#### 実施例3

この実施例は、実施例2とは同様に処理したが、異なるようにしたのは、冷却用金属板を使用しないで、代わりに35℃の水の中に押出物を浸漬して冷却することとした点だけであって、それ

以外は実施例 2 と全く同様に実施した。

得られた発泡板は幅が 180 mm、厚みが 5 mm の板であった。この発泡板を押出方向に直角に切断してその断面を見たところ、表面から垂直に 1 mm の範囲内には、中心部と発泡状態の異なる皮が認められた。この発泡板について物性を測定したところ、平均密度が 0.22 g/cm<sup>3</sup>、表皮部分の密度が 0.24 g/cm<sup>3</sup>、中心部の密度が 0.21 g/cm<sup>3</sup>、全体平均結晶化度が 22.1%、表皮部分の結晶化度が 18.5%、中心部分の結晶化度が 22.6%、曲げ強度が 50.2 kgf/cm<sup>2</sup>、釘抜き強度が 9.3 kgf であった。

(図面の簡単な説明)

第 1 図は、この発明に係る熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の断面拡大図である。

第 1 図

